Elektrochemische Oxydation von im Kern chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen und Carbonsäuren

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Max Adler
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1926

Elektrochemische Oxydation von im Kern chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen und Carbonsäuren

Verkürzte Fassung der
Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Max Adler
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1926

Herrn *Max Adler* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel erlaubt, eine verkürzte Fassung seiner Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

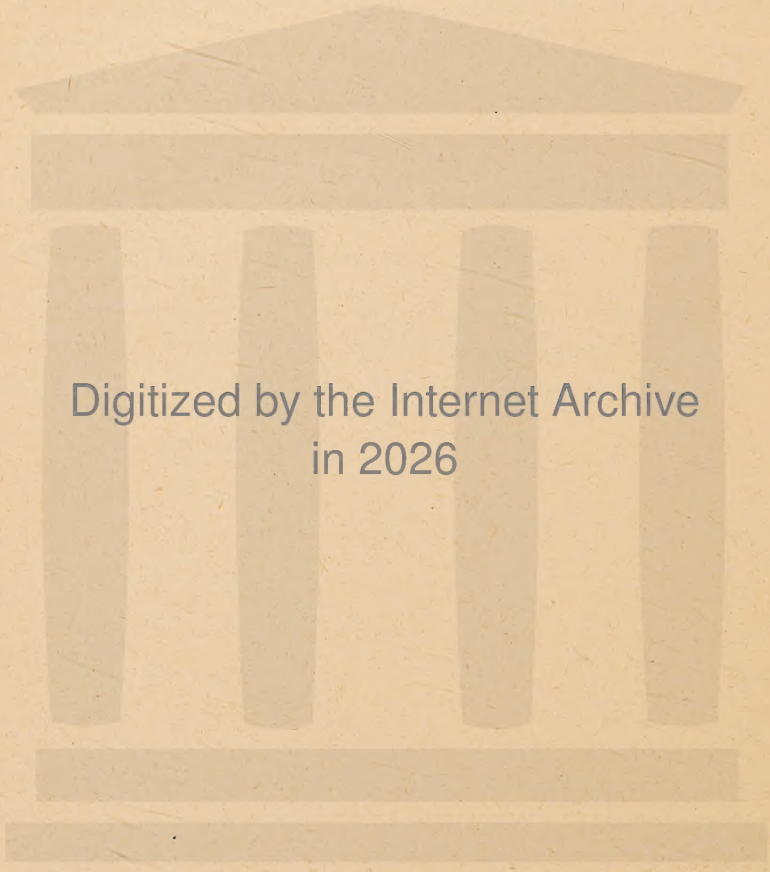
Basel, den 4. Juni 1925.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Prof. Dr. *A. Hagenbach*.

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen IX, Fasciculus Secundus
Jahrgang 1926.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0060

Elektrochemische Oxydation von im Kern chlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen [1])

Im Anschluss an die Untersuchung der elektrochemischen Oxydation aromatischer, im Kern durch Cyan[2]) oder durch Jod[3]) substituierter Kohlenwasserstoffe liessen wir den anodischen Sauerstoff einwirken auf Chlorbenzol, auf p-Chlortoluol, und auf o,p-Dichlortoluol, und prüften ferner die p-Chlorbenzoesäure und die o,p-Dichlorbenzoesäure darauf, ob sie (bezw. ihre Alkalisalze) an der Anode die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese durchzuführen erlauben.

1. Chlorbenzol.

5 gr Chlorbenzol wurden durch einen kolbenförmigen, gleichzeitig als Kathode dienenden Bleirührer in 200 cm³ 2-n. Schwefelsäure fein suspendiert und (ohne Diaphragma) in einem innen elektrolytisch voroxydierten, als Anode wirkenden Bleitopf, der von aussen durch laufendes Wasser gekühlt war, mit 0,01 Amp./cm² Stromdichte oxydiert. Es entstanden Chinon und Bernsteinsäure; Brenzcatechin war höchstens in Spuren nachzuweisen. Das Chlor des Chlorbenzols fand sich als Chlorion im Elektrolyten. Die Bernsteinsäure ist ein bekanntes Abbauprodukt des Chinons[4]), sofern man das letztere ohne Diaphragma elektro-oxydiert, indem die primär entstehende Fumarsäure an der Kathode hydriert wird.

Das Fehlen von Brenzcatechin unter den Oxydationsprodukten führt uns, ganz analog wie beim Jodbenzol[5]), zur Annahme, der Eingriff des Sauerstoffs finde in der p-Stelle zum Chloratom statt, unter intermediärer Bildung von p-Chlorphenol, das dann seinerseits leicht und glatt unter Herauswerfen des Chlors zu Chinon oxydiert wird. Die Brauchbarkeit dieser Hypothese ergibt sich aus der Tatsache, dass p-Chlorphenol bei der elektrochemischen Oxydation dieselben Stoffe, wie Chlorbenzol, aber in viel besserer Ausbeute liefert, was aus Parallelversuchen hervorgeht, deren Resultate in 5 Tabellen folgen; die Stromausbeute wurde ermittelt durch gravimetrische Bestimmung des Chlorions (in Tab. I—IV) oder durch jodometrische Bestimmung des Chinons (Tab. V).

[1]) Die ausführliche handschriftliche Dissertation des Hrn. *M. Adler* kann in der Anstalt für Anorganische Chemie an der Universität Basel eingesehen werden.

[2]) *Fr. Fichter* und *Gustav Grisard*, Helv. **4**, 928 (1921).

[3]) *Fr. Fichter* und *Paul Lotter*, Helv. **8**, 438 (1925).

[4]) Vgl. *Fr. Fichter* und *Franz Ackermann*, Helv. **2**, 583 (1919).

[5]) Helv. **8**, 438 (1925).

Tabelle I

11 gr = 0,1 Mol. Chlorbenzol in 400 cm^3 n. H_2SO_4; anodische Stromdichte 0,0036 Amp./cm^2; kein Diaphragma.

Amp.-Sek.	Cl′ ber.	Cl′ gef.	Stromausbeute
8083	0,7426 gr	0,0395 gr	5,33%
10492	0,9638 gr	0,0486 gr	5,04%
18566	1,7056 gr	0,0589 gr	3,45%
24821	2,3801 gr	0,0495 gr	1,91%
30139	2,7706 gr	0,0291 gr	1,06%

Tabelle II

6,42 gr = 0,05 Mol. p-Chlorphenol in 200 cm^3 n. H_2SO_4; anodische Stromdichte 0,0036 Amp./cm^2; kein Diaphragma.

Amp.-Sek.	Cl′ ber.	Cl′ gef.	Stromausbeute
270	0,0496 gr	0,0199 gr	40,12%
530	0,0975 gr	0,0381 gr	39,07%
1660	0,3055 gr	0,0653 gr	21,37%
4224	0,7762 gr	0,0878 gr	11,31%

Tabelle III

Ansatz und Stromdichte wie bei Tabelle I; Diaphragma.

Amp.-Sek.	Cl′ ber.	Cl′ gef.	Stromausbeute
448	0,0412 gr	0,0092 gr	22,35%
1173	0,1078 gr	0,0094 gr	8,72%
2543	0,2336 gr	0,0042 gr	1,80%
4903	0,4504 gr	0,0061 gr	1,36%

Tabelle IV

Ansatz und Stromdichte wie bei Tabelle III; Diaphragma.

Amp.-Sek.	Cl′ ber.	Cl′ gef.	Stromausbeute
355	0,0651 gr	0,0540 gr	82,89%
533	0,0978 gr	0,0675 gr	69,03%
733	0,1348 gr	0,0734 gr	54,46%

Beim Vergleich von Chlorbenzol und p-Chlorphenol sowohl ohne als mit Diaphragma sieht man, dass das p-Chlorphenol viel leichter angegriffen wird als das Chlorbenzol. Die Versuche mit Diaphragma geben bessere Stromausbeuten; unsere Bestimmungen leiden aber unter dem Fehler, dass ein Teil des Chlorids zu Chlorgas oxydiert wird und entweicht, wodurch die Zahlen zu niedrig ausfallen.

Der gegenteilige Fehler macht sich bemerkbar bei jodometrischer Bestimmung des Chinons; man muss mit Diaphragma arbeiten und titriert infolgedessen Chinon und etwas freies Chlor.

Tabelle V

6,42 gr = 0,05 Mol. p-Chlorphenol in 200 cm³ n. H_2SO_4; anodische Stromdichte 0,0588 Amp./cm²; Diaphragma[1]).

Amp.-Sek.	0,1-n. $Na_2S_2O_3$	Stromausbeute
469,7	27,21 cm³	111,80%
489,4	29,10 cm³	114,76%
689,8	39,55 cm³	110,36%

2. p-Chlortoluol.

Hier interessierte uns hauptsächlich die Frage, ob das paraständige Chloratom einen Einfluss auf die Oxydation der Seitenkette ausübt.

Als Anode diente ein oben wohl verschlossener und mit Rückflusskühler versehener Bleitopf, der den Elektrolyten, eine Suspension von 7 gr = ca. 0,056 Mol. p-Chlortoluol in 400 cm³ n. Schwefelsäure aufnimmt und der von aussen durch laufendes Wasser gekühlt wird. Die Kathode ist ein rasch rotierender, durch eine Stopfbüchse eingeführter Bleikolben. Am Schluss des Versuches wurde die Lösung mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und ihr mit Äther das unangegriffene p-Chlortoluol und der p-Chlorbenzaldehyd entzogen; der Aldehyd wurde seinerseits als Bisulfitverbindung isoliert. Die wässrige, alkalisch reagierende Schicht gab beim Ansäuern einen Niederschlag von p-Chlorbenzoesäure, die nach Sublimation im Vakuum bei 243° schmolz[2]).

Aus der Tabelle VI lassen sich die Ausbeuten an p-Chlorbenzaldehyd und p-Chlorbenzoesäure in Abhängigkeit von der Stromdichte entnehmen; der Übersichtlichkeit wegen wurden alle Versuche auf 540 Amp.-Min. umgerechnet und die Ausbeuten in Prozenten des verbrauchten p-Chlortoluols angegeben.

Tabelle VI

Anodische Stromdichte (Amp./cm²)	0,0018	0,0036	0,0054	0,0072	0,0090	0,0108	0,0126
p-Chlortoluol verbraucht gr	4,72	3,64	3,95	3,63	3,47	3.68	5,41
Aldehyd-bisulfit gr	0,123	0,116	0,34	0,51	0,67	0,63	0,80
p-Chlorbenzoesäure gr	1,96	1,16	1,33	0,83	0,62	0,53	0,70
Stoffausbeuten an:							
p-Chlorbenzaldehyd %	1,35	1,65	4,49	7,26	9,99	8,89	7,68
p-Chlorbenzoesäure %	33,57	33,10	27,14	18,34	14,42	11,75	10,52
Gesamtausbeute %	34,92	34,75	31,63	25,60	24,41	20,64	18,20

[1]) Der Bleitopf wird am Schluss der Elektrolyse mit peroxydfreiem Äther ausgespült, um das mit dem unverbrauchten Chlorphenol eine braune, klebrige Masse bildende Chinon herauszuholen.

[2]) Smp. 243° *Fels*, Z. Kryst. **32**, 389 (1900).

Mit Steigerung der Stromdichte nimmt die Ausbeute an Aldehyd bis zu einem Maximum bei 0,009 Amp./cm² zu, die an Säure aber regelmässig ab; die Gesamtausbeute vermindert sich ebenfalls mit steigender Stromdichte. Die höhere Stromdichte begünstigt vermutlich die Bildung von Aldehydperoxyden, wodurch die normale Oxydation zur Carbonsäure mehr und mehr ausgeschaltet und an ihrer Stelle der gänzliche Abbau gefördert wird[1]). Bei niedriger Stromdichte ist die Ausbeute an Säure hoch im Vergleich zur Aldehydausbeute; das erinnert an das Verhalten des p-Tolunitrils[2]), bei dem ausschliesslich Säure und überhaupt kein Aldehyd entstand. Die Bevorzugung der Säurebildung im Falle des p-Chlortoluols dart nicht allein dem Einfluss des p-ständigen Chloratoms zugeschrieben werden; die Unlöslichkeit der p-Chlorbenzoesäure im Elektrolyten spielt ebenfalls eine wesentliche Rolle dabei, insofern die Säure ausfällt und, zu Klumpen zusammengeballt, sich der weiteren Wirkung des Anodensauerstoffs entzieht.

In alkalischer Emulsion (0,25-n. Natriumcarbonatlösung) erhält man bei 60° ausschliesslich p-Chlorbenzoesäure, und zwar in einer Ausbeute von 26,7% bei 0,0018 Amp./cm²; das Ausbleiben des Aldehyds hängt hier mit der *Cannizzaro*'schen Reaktion zusammen. In saurer Emulsion bringt die Erhöhung der Temperatur keinen guten Erfolg. Dagegen lässt sich die Ausbeute noch etwas steigern durch Anwendung einer Mischung von wässriger Schwefelsäure mit Aceton.

Tabelle VII

7,06 gr p-Chlortoluol, 100 cm³ n. H_2SO_4 + 300 cm³ Aceton; Diaphragma; 12°; anodische Stromdichte 0,0018 Amp./cm².

p-Chlortoluol verbraucht	Aldehyd-bisulfit	Stoff-ausbeute	p-Chlor-benzoesäure	Stoff-ausbeute	Gesamt-ausbeute
4,85 gr	0,658 gr	7,02%	1,778 gr	26,94%	35,69%

p-Chlorbenzaldehyd-phenylhydrazon.

Der aus der Bisulfitverbindung abgeschiedene p-Chlorbenzaldehyd (Smp. 48—49°) verbindet sich in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin-acetat zum p-Chlorbenzalphenylhydrazon, das, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse Blättchen vom Smp. 127° bildet, die sich an Licht und Luft leicht röten.

0,2359 gr Subst. gaben 0,1465 gr AgCl

$C_{13}H_{11}N_2Cl$ Ber. Cl 15,38%

Gef. „ 15,36%

Das von *J. T. Hewitt*[3]) beschriebene, isomere Benzaldehyd-p-chlorphenylhydrazon besitzt zufälligerweise denselben Smp. von 127°.

[1]) Vgl. *Fr. Fichter* und *E. Uhl*, Helv. **3**, 22 (1920).
[2]) Vgl. *Fr. Fichter* und *G. Grisard*, Helv. **4**, 928 (1921).
[3]) Soc. **63**, 868 (1893).

3. p-Chlorbenzoesäure oxydiert in saurer Lösung.

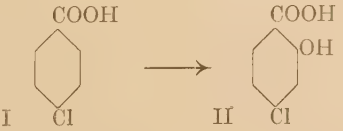
Die aus p-Chlortoluol durch elektrochemische Oxydation dargestellte p-Chlorbenzoesäure ist ihrerseits gegen anodischen Sauerstoff ziemlich unempfindlich. In n. Natriumhydroxydlösung wurde sie an einer Bleidioxydanode mit 0,0066 Amp./cm² nicht merkbar angegriffen.

Beim Elektrolysieren von 10 gr p-Chlorbenzoesäure in 400 cm³ n. Natriumcarbonatlösung an der Bleidioxydanode mit 0,008 Amp./cm² ohne Diaphragma war nach 10 Ampèrestunden Braunfärbung eingetreten. Die Aufarbeitung ergab aber, dass eine kathodische Einwirkung stattgefunden hatte, indem durch Rücksubstitution des Chlors Benzoesäure entstanden war. Sie lässt sich von der p-Chlorbenzoesäure am besten durch Sublimation im Vakuum trennen.

Um die p-Chlorbenzoesäure sicherer zur Reaktion zu bringen, arbeiteten wir in saurer Lösung, wo sie nicht als beständiges Anion vorliegt, indem 5 gr p-Chlorbenzoesäure in 200 cm² Eisessig und 20 cm³ n. Schwefelsäure gelöst und an einer Platinanode mit 0,25 Amp./cm² bei 60—70° elektrolysiert wurden, unter Verwendung eines Diaphragmas. Aus dem Elektrolyten wird die unangegriffene p-Chlorbenzoesäure auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit teils direkt, teils nach Einengen im Vakuum abgeschieden, dann durch Äther die organischen Stoffe von der wässrigen Schwefelsäure getrennt, und die Essigsäure durch wiederholtes Abdampfen auf dem Wasserbad vertrieben. Es hinterbleibt ein fester, brauner Rückstand, der, aus Wasser umkrystallisiert, kleine weisse Nädelchen vom Smp. 207° bildet, deren Lösung mit Ferrichlorid eine schöne Violettfärbung geben. Smp. und Farbreaktion deuten auf p-Chlor-salicylsäure.

0,1638 gr Subst. gaben 0,1364 gr AgCl
0,0984 gr Subst. gaben 0,0819 gr AgCl
$C_7H_5O_3Cl$ Ber. Cl 20,55%
Gef. „ 20,60; 20,59%

Die p-Chlor-salicylsäure wurde verglichen mit einem nach *Varnholt*[1]) dargestellten Präparat, und erwies sich als identisch damit; Misch-Smp. 207°. Die elektrochemische Oxydation der p-Chlorbenzoesäure (I) in Eisessig-Schwefelsäure führt demnach eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zum Carboxyl in den Kern ein, unter Bildung der p-Chlor-salicylsäure (II); die Weiteroxydation der letzteren leitet zum Kernabbau über.



4. Alkalisalze der p-Chlorbenzoesäure an der Anode.

Eine verdünnte Lösung von p-Chlorbenzoesäure in Alkohol wird mit alkoholischer Kalilauge bezw. Natronlauge neutralisiert, wobei

[1]) J. pr. [2] **36**, 27 (1887).

die betr. Salze in grossen glänzenden Schuppen ausfallen. Das Natriumsalz ist in Wasser leichter löslich, und wurde darum für die Elektrolysen verwendet.

Kalium-p-chlorbenzoat (bei 110° getrocknet):

0,2362 gr Subst. gaben 0,1056 gr K_2SO_4

$C_7H_4O_2ClK$ Ber. K 20,06%

Gef. „ 20,06%

Natrium-p-chlorbenzoat[1]) (bei 110° getrocknet):

0,4709 gr Subst. gaben 0,1869 gr Na_2SO_4

$C_7H_4O_2ClNa$ Ber. Na 12,89%

Gef. „ 12,85%

Bekanntlich geben Benzoate in wässriger Lösung an der Anode nicht die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese, weil der Benzolkern viel zu leicht oxydiert wird, als dass es zur Bildung eines Peroxyds kommen könnte. Wir hofften, der an sich oxydationsbeständige Substituent Chlor in p-Stellung verhindere den Eintritt von Hydroxyl an jenem Orte und stabilisiere die Molekel soweit, dass nun die Peroxydbildung und die Synthese des entsprechenden Kohlenwasserstoffs zustande komme. Beim Versuch der Elektrolyse des p-chlorbenzoesauren Natriums schied sich an der Anode sofort eine Haut von freier unlöslicher Säure ab und unterbrach den Strom. Wir vermieden diesen Fehler durch Anwendung alkalischer Lösungen (n. in Beziehung auf NaOH, 0,5-n. in Beziehung auf $C_7H_4O_2ClNa$), doch erreichte die Kohlendioxydausbeute im günstigsten Fall höchstens ein Zehntel der nach der *Kolbe*'schen Reaktion berechneten Menge, und aus der Lösung liess sich weder ein Kohlenwasserstoff, noch ein Ester, noch ein Alkohol isolieren. Offenbar ist also die Oxydierbarkeit des chlorierten Benzolkerns noch so gross, dass der Angriff im Kern (statt an der Carboxylgruppe) erfolgt.

Di-4,4'-chlor-dibenzoyl-peroxyd und seine Zersetzung.

Der Misserfolg beim Versuch zur *Kolbe*'schen Synthese liegt nicht daran, dass etwa das entsprechende Peroxyd schwer darzustellen wäre oder seinerseits nicht normal reagierte.

Di-4,4'-chlor-dibenzoyl-peroxyd gewannen wir nach der von *Stephan Gambarian*[2]) für Di-benzoyl-peroxyd angegebenen Methode aus einer Lösung von 10 gr p-Chlorbenzoylchlorid[3]) in 20 cm³ Aceton, die langsam und unter lebhaftem Rühren zu einer gekühlten Lösung von 4 gr Natriumperoxyd (ca. 40-proz.) in 50 cm² Eiswasser zugetröpfelt wurden. Das Peroxyd fällt als grobgriesiger Niederschlag aus, der mit Wasser und Äther gewaschen und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert wird. Es schmilzt bei 142° unter Zersetzung. Unsere Beoabchtungen decken sich mit denen von *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*[4]), die das Peroxyd fast zur gleichen Zeit dargestellt haben.

[1]) Vgl. *O. Emmerling*, B. **8**, 881 (1875).

[2]) B. **42**, 4008 (1909).

[3]) Dargestellt aus p-Chlorbenzoesäure mit Phosphorpentachlorid; siedet unter 12 mm Druck bei 110°.

[4]) B. **58**, 292 (1925).

0,1730 gr Subst. gaben 0,1600 gr AgCl[1])
0,1733 gr Subst. gaben 0,1606 gr AgCl
0,3159 gr Subst.[2]) verbrauchten 20,76 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ (0,9765)
0,2445 gr Subst. verbrauchten 16,07 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$ (0,9765)

$C_{14}H_8O_4Cl_2$ Ber. Cl 22,80 O 5,145%
Gef. „ 22,88; 22,93 „ 5,133; 5,135%
Peroxydgehalt 99,76; 99,80%

Das Di-4,4'-chlor-dibenzoyl-peroxyd (III) wird in einer kleinen, dickwandigen, mit einem Glasrohr ausgefütterten Stahlbombe in ein auf 180° vorgewärmtes Ölbad gesenkt[3]) und so zur Explosion gebracht; nach etwa 10 Minuten (es ist eine dumpfe Detonation hörbar) lässt man erkalten, lässt die Gase durch ein Reduktionsventil durch einen gewogenen Kaliapparat streichen und spühlt schliesslich den zähen Inhalt der Bombe mit Äther heraus. Er enthielt eine kleine Menge p-Chlorbenzoesäure, und als Hauptprodukt *p,p'-Dichlor-biphenyl* (IV), Krystallblättchen vom Smp. 148°; es kann durch Destillation im Vakuum aus dem Rohprodukt isoliert werden, wobei ein harzartiger Rückstand im Kolben blieb.

0,1151 gr Subst. gaben 0,1482 gr AgCl
0,1211 gr Subst. gaben 0,1559 gr AgCl

$C_{12}H_8Cl_2$ Ber. Cl 31,80%
Gef. „ 31,85; 31,86%

5,0 gr Di-4,4'-chlor-benzoyl-peroxyd gaben bei der Explosion 1,0319 gr CO_2, 0,27 gr p-Chlorbenzoesäure und 3,19 gr indifferente Stoffe (Gesamtgewicht der gefassten Zersetzungsprodukte 4,9419 gr = 98,8% der Einwage); aus den indifferenten Stoffen wurden 1,90 gr reines p,p'-Dichlor-biphenyl isoliert, was einer Ausbeute von 53% entspricht, während 74% der theoretischen Kohlendioxydmenge gefunden wurden. Die Hauptreaktion bei der pyrogenen Zersetzung des Di-4,4'-chlor-dibenzoyl-peroxyds verläuft somit nach der Gleichung[4]):

III IV

H. Gelissen und *P. H. Hermans*[5]) erhielten beim längeren Erwärmen einer Lösung von Di-4,4'-chlor-dibenzoyl-peroxyd in Benzol zum Sieden neben p-Chlorbenzoesäure das einfach chlorierte p-Chlor-biphenyl $C_{12}H_9Cl$ vom Smp. 77,2—77,4°. Wir können diesen Befund durchaus bestätigen. 10 gr Di-4,4'-chlor-dibenzoyl-

[1]) Das Peroxyd wird mit alkoholischer Kalilauge erwärmt und dadurch reduziert, dann eingedampft und nach *Pringsheim* mit Natriumperoxyd verbrannt.

[2]) In Aceton gelöst; vgl. *L. Vanino* und *F. Herzer*, Arch. Pharm. **253**, 426 (1915); C. **1916**, I, 334.

[3]) Bezüglich der Methodik vgl. *Fr. Fichter* und *Albert Fritsch*, Helv. **6**, 329 (1922); *Wilhelm Dietrich*, Helv. **8**, 149 (1925).

[4]) Der der Kohlendioxydausbeute nach ebenfalls denkbare p-Chlorbenzoesäure-p-chlorphenylester liess sich einstweilen nicht fassen.

[5]) B. **58**, 292 (1925).

peroxyd, in 100 cm³ absolutem Benzol zum Sieden erwärmt, bis das Peroxyd verschwunden war (nach 50 Stunden), ergaben p-Chlorbenzoesäure und p-Chlor-biphenyl vom Smp. 77,5°, das sich unter Beteiligung des Benzols bildet. Der verschiedene Verlauf der Zersetzung des Di-4,4'-chlor-dibenzoyl-peroxyds ist, wie beim Di-benzoyl-peroxyd nach den Untersuchungen von *W. Dietrich*[1]), bedingt durch die Wahl der Temperatur; oberhalb des Explosionspunktes und ohne Lösungsmittel tritt die Zersetzung ein, die der *Kolbe*'schen Reaktion entspricht, unterhalb des Explosionspunktes aber reagiert das Peroxyd mit vorhandenen Lösungsmitteln im Sinne der schönen Untersuchungen von *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*.

6. 2,4-Dichlortoluol und 2,4-Dichlorbenzoesäure.

2,4-Dichlortoluol, dargestellt nach *Lellmann* und *Klotz*[2]) aus o-Chlor-p-nitrotoluol über o-Chlor-p-toluidin, wurde in der üblichen Versuchsanordnung (8 gr = 0,05 Mol. in 400 cm³ n.H_2SO_4, Bleidioxydanode, rotierende Bleirührer-kathode, kein Diaphragma) elektrochemisch oxydiert, und lieferte dabei als einziges isolierbares Produkt 2,4-Dichlorbenzoesäure vom Smp. 164° (aus Alkohol umkrystallisiert). Die Stoffausbeute, bezogen auf das angegriffene 2,4-Dichlortoluol, überstieg auch unter den besten Bedingungen (anodische Stromdichte 0,0018 Amp./cm²) nicht 6,5%. Der entsprechende Aldehyd war nicht nachzuweisen.

Die Oxydation von 2,4-Dichlortoluol zur 2,4-Dichlorbenzoesäure ist rein chemisch nur durch längeres Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr zu erzielen[3]); die Anode löst diese Aufgabe in wässriger Emulsion bei nur wenig erhöhter Temperatur. Auch hier bleibt aber ein grosser Teil des 2,4-Dichlortoluols unangegriffen.

Unsere Hoffnung, dass, entsprechend der Schwerangreifbarkeit des 2,4-Dichlortoluols, die 2,4-Dichlorbenzoesäure in Form ihrer Salze an der Platinanode nach *Kolbe* reagiere, erwies sich als trügerisch.

Das Natriumsalz der 2,4-Dichlorbenzoesäure wurde durch Neutralisation in alkoholischer Lösung hergestellt und fiel sofort rein aus:

0,3417 gr Subst. gaben 0,1145 gr Na_2SO_4

$C_7H_3O_2Cl_2Na$ Ber. Na 10,80%

Gef. „ 10,85%

Weder die reine, noch die mit Natriumhydroxyd versetzte Lösung dieses Natriumsalzes gab an der Anode eine Kohlendioxydentwicklung in solchem Umfang, dass daraus auf einen synthetischen Vorgang geschlossen werden könnte; ebensowenig liessen sich aus der Lösung irgendwelche der möglichen Produkte isolieren.

Bei Oxydationsversuchen mit o,p-Dichlorbenzoesäure in einer Natriumsulfatlösung an einer Bleidioxydanode bei 60° ergab sich, dass einfach langsamer Abbau eintritt, indem sich der Kohlenstoffgehalt der verschwundenen Säure zu über 90% in Form von Kohlendioxyd nachweisen liess.

---

[1]) Helv. **8**, 149 (1925).

[2]) A. **231**, 314 (1885).

[3]) *Lellmann* und *Klotz*, A. **231**, 315 (1885).

7. Tetra-2,4,2',4'-chlor-dibenzoyl-peroxyd und seine Zersetzung.

6 gr 2,4-Dichlorbenzoylchlorid[1]) wurden in 10 gr Aceton gelöst und tropfenweise unter kräftigstem Rühren zu einer Lösung von 2 gr Natriumperoxyd in 30 cm³ Eiswasser zugegeben; das ausfallende Tetra-2,4,2',4'-chlor-dibenzoyl-peroxyd (V) wird mit Wasser und Äther gewaschen und aus Petroläther umkrystallisiert. Smp. 106°.

0,1258 gr Subst. gaben 0,1895 gr AgCl
0,1750 gr Subst. verbrauchten 9,167 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$
0,1528 gr Subst. verbrauchten 8,034 cm³ 0,1-n. $Na_2S_2O_3$

$C_{14}H_6O_4Cl_4$ Ber. Cl 37,34 O 4,21%
Gef. „ 37,27 „ 4,19; 4,20%
Peroxydgehalt 99,50; 99,81%

Die unter lebhafter Verpuffung verlaufende Zersetzung des Peroxyds lässt sich im gläsernen Destillierkolben mit Mengen bis zu 1 gr durchführen; sie liefert etwas 2,4-Dichlorbenzoesäure, 2,4,2'4'-Tetrachlor-biphenyl (VI) und höher siedende harzartige Produkte. Das erhaltene 2,4,2',4'-Tetrachlor-biphenyl wird am besten durch Destillation im Vakuum isoliert, und schmilzt bei 83°.

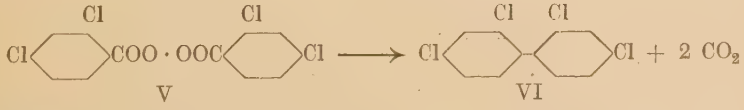
0,1383 gr Subst. gaben 0,2716 gr AgCl

$C_{12}H_6Cl_4$ Ber. Cl 48,59%
Gef. „ 48,57%

Die Eigenschaften des Körpers stimmen vollständig mit der Beschreibung, die *Fr. Ullmann, G. M. Meyer, O. Loewenthal* und *E. Gilli*[2]) gegeben haben.

Eine quantitative Verfolgung der Reaktion ergab, dass die Zersetzung des Tetra-2,4,2',4'-chlor-dibenzoyl-peroxyds sehr regelmässig läuft.

0,3972 gr Tetra-2,4,2',4'-chlor-dibenzoyl-peroxyd, in einem vorher evakuierten Destillierkolben vorsichtig zersetzt, lieferten 0,0837 gr (statt 0,0921 gr) CO_2, 0,0012 gr 2,4-Dichlorbenzoesäure und 0,3052 gr indifferente Stoffe. Die aus mehreren Versuchen erhaltenen 0,7326 gr indifferenten Stoffe ergaben bei der Destillation im Vakuum 0,5234 gr reines 2,4,2',4'-Tetrachlor-biphenyl; wir dürfen also annehmen, dass obige 0,3052 gr indifferenten Stoffe mindestens 0,2180 gr 2,4,2',4'-Tetrachlor-biphenyl enthielten, was einer Ausbeute von 71,4% der Theorie entspricht. Die Zersetzung lässt sich durch das Schema wiedergeben.



V VI

[1]) Vgl. *J. B. Cohen* und *S. H. S. Briggs*, Soc. **83**, 1213 (1903).
[2]) A. **332**, 55 (1904).

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die elektrochemische Oxydation von Chlorbenzol an einer Bleidioxydanode führt unter Salzsäureabspaltung zu Hydrochinon resp. Chinon.

2. Da Phenol bei der elektrochemischen Oxydation stets nebeneinander Hydrochinon und Brenzcatechin gibt, im vorliegenden Falle aber nie Brenzcatechin gefunden wurde, so ist der Schluss zu ziehen, dass das erste Oxydationsprodukt p-Chlorphenol ist, dessen Weiteroxydation zu Chinon und Salzsäure führt.

3. Zur Prüfung dieser Hypothese wurde p-Chlorphenol elektrochemisch oxydiert und nachgewiesen, dass es viel leichter als Chlorbenzol zu Chinon oxydiert wird; damit erklärt sich auch, dass bei der Oxydation von Chlorbenzol p-Chlorphenol nicht isoliert werden kann.

4. Durch das Vorhandensein von Chlor im Benzolkern wird wie durch viele andere Substituenten CH_3, OH, COOH usw. das p-ständige Wasserstoffatom speziell leicht beweglich und der Oxydation besonders zugänglich gemacht.

5. p-Chlortoluol wurde der elektrochemischen Oxydation unter verschiedenen Bedingungen unterworfen. Als Oxydationsprodukte treten in saurer Lösung p-Chlorbenzaldehyd und p-Chlorbenzoesäure auf.

6. Das Phenylhydrazon des p-Chlorbenzaldehyds wurde neu dargestellt und analysiert.

7. In alkalischer Emulsion wird p-Chlortoluol hauptsächlich zur p-Chlorbenzoesäure oxydiert.

8. p-Chlorbenzoesaures Natrium wird bei der Elektrolyse ohne Diaphragma in wässriger Lösung mit einer Bleielektrode teilweise zu Natriumbenzoat reduziert.

9. Das p-chlorbenzoesaure Natrium wird an einer Platinanode nicht im Sinne einer *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese oxydiert, sondern augenscheinlich nur abgebaut.

10. Bei der elektrochemischen Oxydation von p-Chlorbenzoesäure in essigsaurer Lösung an einer Platinanode tritt Kernhydroxylierung ein, die zur Bildung von p-Chlorsalicylsäure führt.

11. Das p-Chlorbenzoylperoxyd wurde in guter Ausbeute aus p-Chlorbenzoylchlorid dargestellt und analysiert.

12. Die explosive Zersetzung von p-Chlorbenzoylperoxyd führt zum p,p'-Dichlordiphenyl.

13. Die langsame Zersetzung von p-Chlorbenzoylperoxyd in absolutem Benzol liefert kein p,p'-Dichlordiphenyl, sondern unter Beteiligung des Lösungsmittels Benzol, das einseitig substituierte p-Monochlordiphenyl.

14. Die elektrochemische Oxydation von o,p-Dichlortoluol führt direkt zur o,p-Dichlorbenzoesäure; o,p-Dichlorbenzaldehyd wurde nicht aufgefunden.

15. Bei der elektrochemischen Oxydation der sehr beständigen o,p-Dichlorbenzoesäure an einer Bleidioxydanode tritt nur geringer Angriff ein; was aber oxydiert wird, unterliegt dem totalen Abbau.

16. An einer Platinanode wird o,p-dichlorbenzoesaures Natrium, zu dessen Darstellung eine gute Vorschrift ausgearbeitet wird, nicht im Sinne einer *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese angegriffen.

17. o,p-Dichlorbenzoylperoxyd wurde neu dargestellt und analysiert.

18. Die explosive Zersetzung des o,p-Dichlorbenzoylperoxyds führt fast quantitativ zum o,p,o',p'-Tetrachlordiphenyl.

VITA.

Am 21. August 1899 wurde ich, *Max Adler*, von Basel, geboren als Sohn des Alfred Adler, Kaufmann, und seiner Gattin Anna geb. Kaiser, von Lohn (Kt. Solothurn). Ich besuchte die hiesige Primarschule, die Untere und die Obere Realschule und bestand im Herbst 1918 die Maturität.

Ich immatrikulierte mich darauf an der Universität Basel und arbeitete in der Anstalt für Anorganische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. *Fr. Fichter*. Nach bestandenem Vorexamen in anorganischer und physikalischer Chemie absolvierte ich den organisch-präparativen Kurs unter Prof. Dr. *H. Rupe*. Im März 1922 bestand ich das organische Vorexamen, um hierauf im Laboratorium von Prof. Dr. *Fr. Fichter* vorliegende Arbeit auszuführen, welche im Wintersemester 1924/25 ihren Abschluss fand.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: *A. L. Bernoulli, F. Bürki, E. Faust, Fr. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, H. Preiswerk, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt, H. Veillon* und *H. Zickendraht*.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen aufs beste gedankt, insbesondere meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. *Fr. Fichter* für seine mannigfachen Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit sowie für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen.